

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-125324

(43)Date of publication of application : 15.05.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-292092

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 01.11.1996

(72)Inventor : SUGANO NAOYUKI
MORI KATSUMI

(30)Priority

Priority number : 08228967

Priority date : 29.08.1996

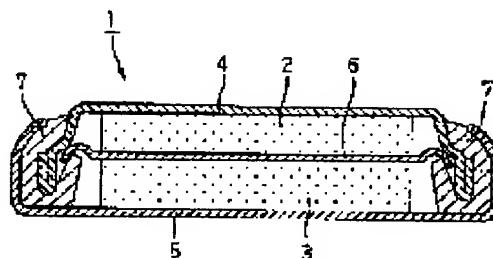
Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ACTIVE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a nonaqueous electrolyte secondary battery, which although using an oxide of lithium and manganese as its positive active material, inhibits denaturing of the positive electrode material and degradation of a crystalline structure due to a cycle of charge and discharge and is therefore superior in discharge-load and cycle characteristics, and the positive material.

SOLUTION: This battery comprises a positive electrode 2 using an oxide of lithium and manganese as its active material, a negative electrode 3 which can be doped and undoped with lithium, and a nonaqueous electrolyte, the diffraction peaks caused by the X-ray diffraction of the lithium-manganese oxide being such that the intensity ratio (400)/(311) of the diffraction peaks between a (311) face and a (400) face is 1.05 to 1.20. The lithium-manganese oxide is obtained when a mixture of a lithium source and a manganese source, such that the atom ratio Li/Mn of lithium to manganese becomes 0.505 to 0.525 is heat treated at 450°C or less, then cooled to the room temperature, then crushed for mixing, and again heat-treated at 650 to 780°C.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

18.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-125324

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

4/04

4/04

A

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-292092

(71) 出願人 000002185

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11 月 1 日

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(31) 優先権主張番号 特願平8-228967

(72) 発明者 菅野 直之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地

(32) 優先日 平 8 (1996) 8 月 29 日

の 1 株式会社ソニー・エナジー・テック

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

内

(72) 発明者 森 勝美

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地

の 1 株式会社ソニー・エナジー・テック

内

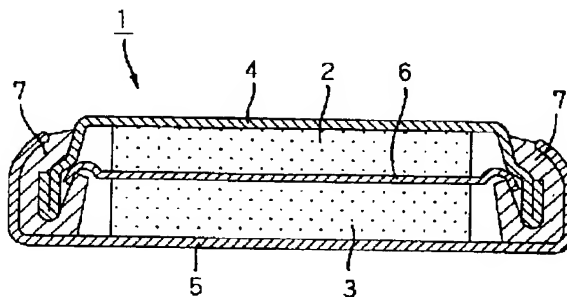
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池及びその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウムマンガ酸化物を正極活物質として用いながら、充放電サイクルに伴う正極材料の変質や結晶構造劣化を抑制し、放電負荷特性、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池、及びその正極活物質の製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウムマンガ酸化物を活物質とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることが可能である負極と、非水電解液とを備えてなり、上記リチウムマンガ酸化物の X 線回折による回折ピークにおいて、(311) 面と (400) 面の回折ピークの強度比、 $(400)/(311)$ が 1.05~1.20 である。このリチウムマンガ酸化物は、マンガに対するリチウムの原子比 Li/Mn が 0.505~0.525 となるリチウム源とマンガ源との混合物を、450℃以下で加熱処理を行い、次にこの混合体を室温冷却後粉碎混合し、再び 650~780℃で加熱処理を行うことにより得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムマンガ氧化物を活物質とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることが可能である負極と、非水電解液とを備えてなり、上記リチウムマンガ氧化物のX線回折による回折ピークにおいて、(311)面と(400)面の回折ピークの強度比(400)/(311)が1.05~1.20であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記リチウムマンガ氧化物のマンガに対するリチウムの原子比 Li/Mn が0.505~0.525であり、マンガに対する酸素の原子比 O/Li が1.96~2.04であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記リチウムマンガ氧化物は、 $LiMn_2O_4$ もしくは Li_2MnO_3 の少なくともいずれかより選ばれてなり、熱重量測定における熱重量変化温度が800℃以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 マングに対するリチウムの原子比 Li/Mn が0.505~0.525となるリチウム源とマンガ源との混合物を、450℃以下で加熱処理を行う第一の処理工程と、第一の処理工程により得られた混合体を室温冷却後粉碎混合し、650~780℃で再び加熱処理を行う第二の処理工程とによりリチウムマンガ氧化物を得ることを特徴とする正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル用電子機器の電源等に用いられる非水電解液二次電池及びその正極活物質の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器には、エネルギー密度の高い二次電池が要求されている。従来、これら電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム二次電池電池、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池などが挙げられる。特に、リチウムイオン二次電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れ、小型軽量電池に適合できる最も有望な電池である。

【0003】このようなリチウムイオン二次電池の正極材料としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ や、より低コストな $LiMn_2O_4$ 等のリチウムマンガ氧化物の使用が検討され、盛んに開発研究が行われている。

【0004】しかしながら、従来から正極材料として用いられている微粉末のリチウムマンガ氧化物は、機械プレスだけで密に充填することができない。特に、シート状電極に成型した場合には、粉末としての性状から大

容量で柔軟性を有するものにすることが困難で、実用的電極を作製することができない。しかも、この微粉末リチウムマンガ氧化物を正極材料として用いたリチウムイオン二次電池においては、数十回の充放電により大きくサイクル特性が低下し、リチウムの出入りに伴い充放電性能が急速に失われるといった問題もある。このように、微粉末のリチウムマンガ氧化物では、より高容量・高性能な電池を得るのが困難である。

【0005】また、電解二酸化マンガ等から合成される大きな粒子径を有するリチウムマンガ氧化物は、比表面積が小さいことから、微粉グラファイト導電剤やアセチレンブラックといった導電剤を10%以上混合させ、接点をより増大させ電子伝導性を高めた混合性状にして使用する必要がある。しかし、導電剤を10%以上混合させて使用したのも、サイクルの進行とともに材料が変質し、徐々に放電容量が低下する。また、活物質の充放電性能を維持するために多量の導電剤や金属を添加することは、高容量化に対して推奨できるものではなく、高性能化と高容量化という相反する要望を同時に満たすことができない。

【0006】このように、これまで正極活物質として用いられているリチウムマンガ氧化物は、微粒子の場合には、正極の充填密度がばらついたり、或いは低くなり、さらには電極の柔軟性を欠いてしまい、サイクル特性や容量の面で問題が生じしう。また、大粒径の場合には、導電材を多く必要とするため容量を高めるのが困難である。このため、 $LiMn_2O_4$ の理論的容量が148mAh/gであるにもかかわらず、これまでのリチウムマンガ氧化物においては、充放電における容量が110mAh/g程度、サイクル寿命が100サイクルで、理論値の80%以下の特性しか得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これまで、上述した問題に対して、リチウムマンガ氧化物の組成及びその合成方法が種々検討されている。しかしながら、リチウムマンガ氧化物は、充放電に伴って可逆性が失われ、容量の低下が著しい等、未だ実用的な正極材料に至っていない。さらに、リチウムマンガ氧化物は、リチウムコバルト氧化物やリチウムニッケル氧化物と比較して大電流での充放電性能に劣っていた。

【0008】そこで、本発明者らは、上述した問題点を解決するため、充放電サイクルに伴うリチウムイオンの挿入脱離反応をスムーズに進める結晶構造を詳細に検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0009】本発明は、リチウムマンガ氧化物を正極活物質として用いながら、充放電サイクルに伴う正極材料の変質や結晶構造劣化を抑制し、放電負荷特性、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池、及びその正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムマンガン酸化物を活物質とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることが可能である負極と、非水電解液とを備えてなり、上記リチウムマンガン酸化物のX線回折による回折ピークにおいて、(311)面と(400)面の回折ピークの強度比(400)/(311)が1.05~1.20であることを特徴とする。

【0011】また、上記リチウムマンガン酸化物のマンガンに対するリチウムの原子比 Li/Mn は、0.505~0.525であり、マンガンに対する酸素の原子比 O/Li は、1.96~2.04であることが好ましい。

【0012】さらに、上記リチウムマンガン酸化物は、 $LiMn_2O_4$ もしくは Li_2MnO_3 の少なくともいずれかより選ばれてなり、熱重量測定における熱重量変化温度が800℃以下であることが好ましい。

【0013】リチウムマンガン酸化物からなる正極材料は、(400)/(311)の強度比を規制することにより、リチウムイオンがスムーズに移動しやすくなり、リチウム脱離による格子歪みが内部まで伝播して均一な性状を有するため、正極材料の変質や結晶構造の劣化が抑制される。

【0014】したがって、本発明に係る非水電解液二次電池においては、(311)面と(400)面の強度比(400)/(311)が1.05~1.20であるリチウムマンガン酸化物を正極活物質として用いることにより、正極材料の変質、結晶構造劣化を抑制し、サイクル寿命の安定化と、大電流での充放電性能を向上させることができる。

【0015】本発明に係る正極活物質の製造方法は、マンガンに対するリチウムの原子比 Li/Mn が0.505~0.525となるリチウム源とマンガン源との混合物を、450℃以下で加熱処理を行う第一の処理工程と、第一の処理工程により得られた混合体を室温冷却後再び粉碎混合し、650~780℃で加熱処理を行う第二の処理工程とによりリチウムマンガン酸化物を得ることを特徴とする。

【0016】このように、本発明に係る正極活物質の製造方法においては、第一の処理工程と第二の処理工程とを経ることにより、均一な性状を有するリチウムマンガン酸化物を得ることができる。すなわち、この製造方法により、(311)面と(400)面の強度比(400)/(311)が1.05~1.20であるリチウムマンガン酸化物を得ることができる。このように、均一な性状を有し、格子面がある規則性を有するリチウムマンガン酸化物は、リチウムの挿入脱離による結晶構造の劣化や変質がなく、サイクル寿命の安定化を図り、大電流での充放電特性を向上させるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池及びその正極活物質の製造方法について具体的に説明する。

【0018】本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムマンガン酸化物を活物質とする正極と、リチウムをドーブ及び脱ドーブすることが可能である負極と、非水電解液とを備えている。

【0019】正極活物質となるリチウムマンガン酸化物は、X線回折による回折ピークにおいて、(311)面と(400)面の回折ピークの強度比(400)/(311)が1.05~1.20であることを特徴とする。(400)/(311)=1.10~1.15であれば、より好ましい。また、主回折面である(111)面との強度比を考えると、(311)/(111)=0.45~0.50、(400)/(111)=0.49~0.59であることがより好ましい。

【0020】この理由は、次のように考えることができる。

【0021】スピネル型の結晶構造を有する $LiMn_2O_4$ は、図1及び図2に示されるように、 MnO 八面体で囲まれた空隙にリチウムが位置しており、リチウムは、 MnO 八面体の斜め方向にあるトンネル空間を移動して挿入/脱離される。

【0022】このリチウムの移動においては、移動方向の垂直方向が抵抗層となりやすい。これに抗ってリチウムが移動することによる結晶構造の劣化が、容量劣化の一因になるものと考えられる。特に、結晶の表面部分からリチウムが脱離されると、主結晶構造で格子間隔がわずかに短くなる。この歪みは、リチウム移動のトンネル方向ではなく、格子面方向に反って伝達される。つまり、このような表面部分の格子の短縮は、単位八面体の間隔を接近させ電荷のバランスをとって格子距離の変化を調整しているため、結晶内部まで伝達されないと考えられる。そのため、リチウムマンガン酸化物の結晶は、充放電サイクルに伴って不均一な歪みが生じて結晶構造が劣化している。

【0023】このような結晶構造の劣化を抑えるためには、リチウムが規則正しく配置され、リチウムの挿入脱離に伴う格子間距離の変化が吸収されやすく、さらにリチウムの脱離による格子歪みが結晶内部まで伝達されるような均一な材料性状となっていることが必要である。

【0024】そこで、本発明では、この材料性状の指標として、X先回折測定で観測される回折ピークにおいて、(311)面と(400)面の回折ピークの強度比(400)/(311)を利用することとする。

【0025】上述したように、リチウムの挿入脱離による結晶構造の劣化を抑えるためには、均一な材料性状を有すること、すなわち格子面が規則性を有することが必要である。このリチウムの挿入脱離を円滑に行うための格子面の規則性とは、主格子面であるところの(111

1)面の規則性ではなく、この主格子面と斜めに交差しているところの、リチウムの拡散移動方向に近い(311)面と(400)面の規則性である。本発明でピーク強度比(400)/(311)を規制するのは、この理由からである。

【0026】このように、本発明に係る非水電解液二次電池は、ピーク強度比(400)/(311)を規制したリチウムマンガ酸化物を正極活物質に用いてなることにより、正極材料そのものの変質、結晶構造劣化を抑制し、サイクル特性を向上させることができる。

【0027】このようなリチウムマンガ酸化物 Li_xMnO_y としては、スピネル型構造を有し、リチウムマンガ酸化物のマンガに対するリチウムの原子比 x が0.505~0.525であり、マンガに対する酸素の原子比 O/Li は、1.96~2.04である LiMn_2O_4 や、 LiMn_2O_4 と LiMn_2O_3 との混合物が好ましく用いられる。

【0028】また、上記リチウムマンガ酸化物としては、 LiMn_2O_4 もしくは Li_2MnO_3 の少なくともいずれかより選ばれてなり、熱重量測定における熱重量変化温度が800℃以下であるものが好ましく用いられる。

【0029】ところで、このような条件を満たす正極活物質は、次のような条件下で熱処理を行うことにより得られる。

【0030】本発明に係る正極活物質の製造方法は、マンガに対するリチウムの原子比 Li/Mn が0.505~0.525となるリチウム源とマンガ源との混合物を、450℃以下で加熱処理を行う第一の処理工程と、第一の処理工程により得られた混合体を室温冷却後再び粉碎混合し、650~780℃で加熱処理を行う第二の処理工程とによりリチウムマンガ酸化物を得ることを特徴とする。

【0031】具体的に、第一の処理工程において、リチウム源とマンガ源との混合物を粉碎混合し、その粉末混合体もしくは加圧成型したものを、酸素もしくは空気雰囲気下において加熱温度450℃以下で加熱処理を行う。その後、第二の処理工程において、先の焼結体を室温冷却後再び粉碎混合し、その粉末混合体もしくは再び加圧成型したものを、酸素もしくは空気雰囲気下において加熱温度650~780℃で再び加熱処理を行えばよい。

【0032】このように、本発明においては、第一の処理工程と第二の処理工程を経ることにより、均一な性状を有し、格子面がある規則性を有するリチウムマンガ酸化物を得ることができる。すなわち、この製造方法により、(311)面と(400)面の強度比(400)/(311)が1.05~1.20であるリチウムマンガ酸化物を得ることができる。

【0033】また、上述した製造方法により、スピネル

型構造を有し、リチウムマンガ酸化物のマンガに対するリチウムの原子比 x が0.505~0.525であり、マンガに対する酸素の原子比 O/Li は、1.96~2.04であるリチウムマンガ酸化物を得ることができる。さらに、上述した製造方法により、熱重量測定における熱重量変化温度が800℃以下であるリチウムマンガ酸化物を得ることができる。

【0034】このように、均一な性状を有し、格子面がある規則性を有するリチウムマンガ酸化物は、リチウムの挿入脱離による結晶構造の劣化や変質がなく、サイクル寿命の安定化を図り、大電流での充放電特性を向上させるものである。

【0035】なお、これらリチウムマンガ酸化物のマンガ源としては、化学合成二酸化マンガンの他に、電解二酸化マンガ、三酸化二マンガ、四酸化三マンガ、オキシ水酸化マンガ、硫酸マンガ、炭酸マンガ、硝酸マンガ等が使用できる。リチウム源としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム等が使用できる。リチウムマンガ酸化物は、これらマンガ源とリチウム源とを混合し、上述した条件下において熱処理されることにより得ることができる。

【0036】特に原料として電解二酸化マンガを用いる場合には、価格的な点と、充填性が大幅に向上できるメリットが大きい。化学合成二酸化マンガや他のマンガ化合物ではタップ密度が1.8であるのに対し、この電解二酸化マンガを用いた場合には、タップ密度2.1以上が可能であり、容量の増大にも極めて効果的である。

【0037】また、一般的なマンガ酸化物を用いて薄い電極を作製する際には、150 μm 以上の大きな粒子を除去すると効果的である。

【0038】本発明は、リチウムマンガ酸化物の種類、粒子径に依存するものではないが、比表面積が0.5~5 m^2 であるマンガ化合物により合成されたものがより好ましい。

【0039】一方、負極活物質としては、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは、金属リチウム、リチウム合金(例えば、リチウム-アルミ合金)の他、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーが挙げられる。

【0040】電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを0.5~1.5モル/lなる濃度で有機溶媒に溶解させた非水電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸プロ

ビレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、酢酸エステル化合物、プロピオン酸エステル化合物、ジ酢酸エステル化合物、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジエトキシプロパン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどの単独もしくは2種類以上混合した混合溶媒が挙げられる。

【0041】電解質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化硼酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化砒酸リチウムなどが挙げられる。

【0042】本発明に係る非水電解液二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、コイン型電池、円筒状渦巻式電池、平板状角型電池、インサイドアウト型円筒電池等、いずれの電池にも適用可能である。また、本発明においては、小型電池に言及しているが、価格的には、大型電池に特に好適なものである。

【0043】

【実施例】以下、実際に LiMn_2O_4 を主体とした正極材料を用いてコイン型二次電池を作製し、電池試験を行った。なお、本発明は、本実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0044】実施例1

炭酸マンガンを硝酸リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.52$ となるように計量し乳鉢に入れて混合した。そして、この混合物を一旦直径13mm、厚み1mmのペレット状に加圧成型し、さらに乳鉢を用いて粗く砕いた。次に、この混合物をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉を用いて酸素雰囲気下350℃で2時間熱処理をし、室温まで冷却した。その後再び乳鉢で混合し、ペレット状に加圧成型した。そして、この成型体をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉を用いて酸素雰囲気下750℃で16時間熱処理を施した後、室温まで冷却することによって正極活物質を得た。

【0045】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図3に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.15であった。

【0046】なお、X線回折測定には、X線回折装置(理学社製、商品名:ガイガーフレックス RAD-C)を使用した。

実施例2

炭酸マンガンを硝酸リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.515$ となるように計量混合し、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0047】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図4に示すX線回折ピークが観測さ

れた。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.13であった。

【0048】実施例3

オキシ水酸化マンガンを硝酸リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.51$ となるように計量し混合し、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0049】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図5に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.10であった。

【0050】実施例4

オキシ水酸化マンガンを硝酸リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.515$ となるように計量混合した。そして、最初に400℃で2時間熱処理をし、この成型体を室温まで冷却した。その後再び乳鉢で混合し、ペレット状に加圧成型し、780℃で16時間熱処理を施し、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0051】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図6に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.19であった。

【0052】実施例5

オキシ水酸化マンガンを水酸化リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.515$ となるように計量し乳鉢に入れて混合した。そして、この混合物を一旦直径13mm、厚み1mmのペレット状に加圧成型し、次に、この成型体をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉を用いて酸素雰囲気下400℃で3時間熱処理をし、室温まで冷却した。その後再び乳鉢で混合粉砕し、この混合物をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉を用いて酸素雰囲気下700℃で12時間熱処理を施した後、室温まで冷却することによって正極活物質を得た。

【0053】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図7に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.12であった。

【0054】実施例6

オキシ水酸化マンガンを水酸化リチウムとを原子比でM

$n : Li = 1 : 0.51$ となるように混合し、2度目の加熱温度を750℃とし、実施例5と同様にして正極活物質を得た。

【0055】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図8に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.13であった。

【0056】実施例7

オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.52$ となるように混合し、2度目の加熱温度を650℃とし、実施例5と同様にして正極活物質を得た。

【0057】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図9に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.15であった。

【0058】実施例8

オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.525$ となるように計量混合した。そして、2度目の加熱温度を750℃とし、実施例5と同様にして正極活物質を得た。

【0059】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図10に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.17であった。

【0060】比較例1

オキシ水酸化マンガンと硝酸リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.515$ となるように計量混合し、2度目の加熱温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0061】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図11に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.21であった。

【0062】比較例2

電解二酸化マンガンと硝酸リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.51$ となるように計量混合し、2度目の加熱温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にし

て正極活物質を得た。

【0063】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図12に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.03であった。

【0064】比較例3

オキシ水酸化マンガンと硝酸リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.51$ となるように計量混合し、2度目の加熱温度を600℃とした以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0065】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図13に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、0.97であった。

【0066】比較例4

オキシ水酸化マンガンと硝酸リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.53$ となるように計量混合した以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

【0067】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図14に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.01であった。

【0068】比較例5

オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムとを原子比で $Mn : Li = 1 : 0.515$ となるように計量し乳鉢に入れて混合した。この混合物をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉を用いて空気雰囲気下400℃で3時間熱処理をし、再びそのまま750℃で12時間熱処理を施し、室温まで冷却することによって正極活物質を得た。

【0069】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図15に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 $LiMn_2O_4$ のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.05であった。

【0070】比較例6

最初に空気雰囲気下加熱温度400℃で熱処理を施し、この成型体を室温まで冷却後再び粉碎混合し、次に、この混合体を空気雰囲気下加熱温度800℃で熱処理を施し、実施例5と同様にして正極活物質を得た。

【0071】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図16に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.07であった。

【0072】比較例7

最初に、空気雰囲気下加熱温度480℃で熱処理を施し、次に空気雰囲気下加熱温度640℃で熱処理を施し、実施例5と同様に正極活物質を得た。

【0073】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図17に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(311)は、1.02であった。

【0074】比較例8

オキシ水酸化マンガンと水酸化リチウムとを原子比で $\text{Mn}:\text{Li}=1:0.525$ となるように混合し、加圧成型した。この成型体を空気雰囲気下加熱温度350℃で熱処理を施し、次に空気雰囲気下加熱温度800℃で熱処理を施し、実施例5と同様に正極活物質を得た。

【0075】得られた正極活物質について、X線回折測定を行ったところ、図18に示すX線回折ピークが観測された。このX線回折ピークは、スピネル型 LiMn_2O_4 のX線回折ピークと一致する回折ピークを有している。なお、(311)面に対応する回折ピークと(411)面に対応する回折ピークの強度比(400)/(3

11)は、1.22であった。

【0076】正極活物質の性状評価

以上、実施例1～実施例8で得られた正極活物質は、450℃以下で加熱処理を行う第1の処理工程と、第1の処理工程で得られた混合体を再度粉碎混合して650～780℃で加熱処理を行う第2の処理工程を経て作製されている。このような処理工程を経て作製された正極活物質は、(311)面と(411)面の回折ピーク強度比(400)/(311)が1.05～1.20に規制される。

【0077】それに対し、比較例1～比較例3及び比較例6～比較例8で得られた正極活物質は、第2の処理工程の加熱温度が650℃未満もしくは780℃を越えているため、(311)面と(411)面の回折ピーク強度比(400)/(311)が上記範囲を満たしていない。また、比較例4は、リチウムマンガン酸化物のマンガンに対するリチウムの原子比 x が0.525を越えるため、本発明の目的とする格子面の規則性が得られない。さらに、比較例5は、第1の処理工程と第2の処理工程との間に再混合を行っていないため、本発明の目的とする格子面の規則性が得られない。

【0078】なお、上述した製造方法により得られた実施例1～実施例4及び比較例1～比較例4の正極活物質の組成を調べた。なお、Mnは鉄分離過マンガン酸直接滴定法(JIS規格M8232による)により測定し、Mn以外の金属は原子吸光法により測定した。この組成分析結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_y$	Li	x	Mn	y
実施例1	3.97%	1.03	59.7%	3.97
実施例2	3.95%	1.025	59.8%	3.98
実施例3	3.92%	1.02	59.8%	3.98
実施例4	3.91%	1.02	59.8%	3.98
比較例1	3.96%	1.03	59.7%	3.97
比較例2	3.93%	1.02	59.8%	3.98
比較例3	3.93%	1.02	59.8%	3.97
比較例4	4.02%	1.05	59.2%	3.91

【0080】表1の結果から、ほぼ原料混合比に対応した組成比で正極活物質が生成されていることが確認できた。他の実施例についても同様の結果が得られることが確認されている。

【0081】さらに、上述した製造方法により得られた正極活物質の性状を調べるために、実施例1～実施例4及び比較例1～比較例4の正極活物質について、その粒径と比表面積を調べた。なお、粒子径分布は、レーザー式測定機により測定した。その結果を表2に示す。

【0082】

【表2】

正極活物質	50%累積径 [μm]	比表面積 [m^2]
実施例1	25	3.2
実施例2	22	3.5
実施例3	22	2.7
実施例4	22	2.9
比較例1	17	3.8
比較例2	32	1.5
比較例3	27	3.7
比較例4	25	3.5

【0083】各実施例で得られた正極活物質は、表2に示されるように、粒子径と比表面積はほぼ同様の性状を示している。このことから、上述した製造条件により得られる正極活物質は、リチウム源及びマンガン源に関わらず、粉末としてほぼ同様の粉末として扱えるものである。他の実施例についても同様の結果が得られることが確認されている。

【0084】また、実施例5～実施例8及び比較例5～比較例8で得られた正極活物質の粉末材料について、その重量変化温度を調べた。なお、熱重量変化の測定には、熱天秤を用い、空気中にて昇温 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の定速で室温から 900°C まで昇温させ、各粉末材料の重量変化温度を調べた。その結果を図20及び表3に示す。図20には、実施例1の粉末材料の重量変化曲線(TG)と示差熱分析曲線(DTA)を示した。

【0085】

【表3】

正極活物質	重量変化温度 [$^\circ\text{C}$]
実施例5	770
実施例6	780
実施例7	780
実施例8	780
比較例5	810
比較例6	810
比較例7	750
比較例8	820

【0086】これらの結果から、実施例5～実施例8の正極活物質は、熱重量変化温度が 800°C 以下となるような性状のリチウムマンガン酸化物となっていることがわかる。他の実施例についても同様の結果が得られることが確認されている。それに対し、比較例の正極活物質は、重量変化温度が 800°C 以上を示す場合があり、一定していない。

【0087】電池の組立

次に、上述のように作製された正極活物質(実施例1～実施例8、比較例1～比較例8)を用いて、図19に示されるコイン型電池1を次のように作製した。

【0088】先ず始めに、各々の正極活物質を活物質として用い、これに導電剤としてグラファイト、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比で90:7:3の割合で混合した。これを50mg秤り取り、アルミニウムネットとともに加圧プレス装置で直径15mm、厚み0.3mmに加圧成型し、 120°C で2時間真空乾燥させて正極ペレット2を作製した。

【0089】負極としては、厚み1.6mmのリチウム板を用意し、直径17mmに打ち抜いて負極ペレット3を作製した。そして、予め用意された電池蓋4に負極ペレット3を加圧プレス装置で圧着した。

【0090】次に、上記正極ペレット2を電池缶5に載せ、その上にポリプロピレン製セパレータ(ヘキスト社製、商品名:セルガード#2502)6を載置した。これに、混合溶媒(プロピレンカーボネイト:ジエチルカーボネイト=1:1)に LiPF_6 を1モル/lで溶解させてなる電解液を注液し、前記負極ペレット3が圧着された電池蓋4を載せ、ガスケット7によりかしめて封口した。これにより、直径20mm、厚み2.5mmのコイン型電池を得た。

【0091】電池試験

実施例1～実施例4及び比較例1～比較例4で得られた正極活物質を用いて作製された上記コイン型電池について、開路電圧と、電池抵抗を測定した。その結果を表4に示す。なお、電池抵抗は、1kHzの交流電圧を与えて測定した。

【0092】

【表4】

	電池回路電圧 [V]	電池抵抗 [Ω]
実施例1	2.96	12
実施例2	2.95	12
実施例3	2.96	12
実施例4	2.97	12
比較例1	2.98	13
比較例2	2.95	13
比較例3	2.96	13
比較例4	2.95	13

【0093】表4の結果からわかるように、実施例1～実施例4及び比較例1～比較例4の電池においては、いずれも実用に供する値を示した。他の実施例の電池についてもいずれも実用に供する値を示すことが確認されている。

【0094】また、実施例1～実施例8及び比較例1～比較例8の各々のコイン型電池について、次のような充放電試験を行った。

【0095】先ず、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、上限電圧4.2Vで12時間充電後、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で3.0Vまで放電させた。次に、電流密度1.

0 mA/cm² 上限電圧 4.2 V で 5.5 時間充電し、電流密度 1.0 mA/cm² で終止電圧 3.0 V まで放電させるサイクルを 5 回繰り返し行った。

【0096】そして、上記の電池について、放電負荷性能試験として、電流密度 1.0 mA/cm²、上限電圧 4.2 V で 5.5 時間充電し、電流密度 0.5~5 mA/cm² で 3.0 V まで放電した。これらの結果を図 21 及び図 22 に示す。

【0097】また、上記の電池について、放充電サイクル試験として、電流密度 1.0 mA/cm²、上限電圧 4.2 V で 5.5 時間充電し、電流密度 1.0 mA/cm² で 3.0 V まで放電させるサイクル試験を繰り返し行った。これらの結果を図 23 及び図 24 に示す。

【0098】図 21~図 24 の結果からわかるように、実施例 1~実施例 8 の各電池は、X 線回折による回折ピークにおいて、(311) 面と (400) 面の回折ピークの強度比 (400)/(311) が 1.05~1.20 であるリチウムマンガン酸化物を正極活物質に用いるため、比較例の各電池に比べ、放電負荷特性が高く、サイクル特性に優れている。さらに、(400)/(311)=1.10~1.15 の強度比にある実施例 1~実施例 3 及び実施例 5~実施例 7 は、特に放電負荷特性に優れているのがわかる。

【0099】それに対し、比較例 1~比較例 3 及び比較例 6~比較例 8 は、第 2 の処理工程において、650~780℃の温度条件内で加熱処理を行わなかったため、放電負荷特性及びサイクル特性に劣っている。また、上記温度範囲を満たしていても、第 1 の処理工程の後、再度粉碎混合を行わなかった比較例 5 は、格子面が規則性を有していないため、放電負荷特性及びサイクル特性に劣っている。また、比較例 4 の結果と比べてわかるように、リチウムマンガン酸化物のマンガンに対するリチウムの原子比 x は、0.505~0.525 であることがより好ましい。このように、上記条件を満たしていない比較例の各電池は、正極活物質の (400)/(311) の強度比が規定の範囲内に入らず、結晶構造劣化が進行しやすいため、良好な電池特性が発揮されない。

【0100】以上の結果から、本発明においては、マンガンに対するリチウムの原子比 Li/Mn が 0.505~0.525 となるリチウムマンガン源を 450℃以下で加熱処理を行う第 1 の処理工程と、第 1 の処理工程で得られた混合体を再度粉碎混合して 650~780℃で加熱処理を行う第 2 の処理工程とを経てなることから、スピネル構造を有し、(311) 面と (411) 面の回折ピーク強度比 (400)/(311) が 1.05~1.20 となるリチウムマンガン酸化物を得ることができる。また、このようにして得られる正極活物質は、熱重量変化温度が 800℃以下となる。

【0101】また、上述した製造方法により得られた正極活物質を用いてなるコイン型電池は、正極活物質の

(311) 面と (400) 面との回折ピークの強度比が規制され、熱重量変化温度が 800℃以下に規制されることから、充放電サイクルに伴うリチウムイオンの挿入脱離反応がスムーズに進行し、正極活物質そのものの変質や結晶構造劣化が抑制され、放電負荷特性、サイクル特性に優れたものとなる。

【0102】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、スピネル構造を有し、(311) 面と (400) 面の回折ピーク強度比 (400)/(311) が 1.05~1.20 に規制されたリチウムマンガン酸化物を得ることができる。また、本発明によれば、このリチウムマンガン酸化物を正極活物質に用いることにより、正極材料そのものの変質、結晶構造劣化が抑制され、放電負荷特性、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】スピネル型構造を示す模式図である。

【図 2】LiMn₂O₄ のスピネル型構造のトンネルの網状構造を説明する模式図である。

【図 3】実施例 1 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 4】実施例 2 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 5】実施例 3 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 6】実施例 4 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 7】実施例 5 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 8】実施例 6 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 9】実施例 7 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 10】実施例 8 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 11】比較例 1 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 12】比較例 2 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 13】比較例 3 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 14】比較例 4 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 15】比較例 5 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 16】比較例 6 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図 17】比較例 7 の X 線回折ピークを示す特性図である。

【図18】比較例8のX線回折ピークを示す特性図である。

【図19】本発明を適用したコイン型二次電池の断面図である。

【図20】実施例1の正極活物質の熱分析法による分析結果を示す特性図である。

【図21】電流密度と放電容量との関係を示す特性図である。

【図22】電流密度と放電容量との関係を示す特性図で

ある。

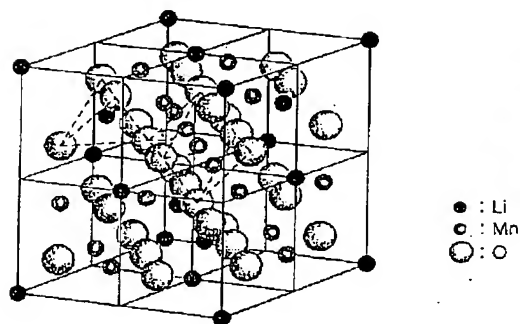
【図23】サイクル数と放電容量との関係を示す特性図である。

【図24】サイクル数と放電容量との関係を示す特性図である。

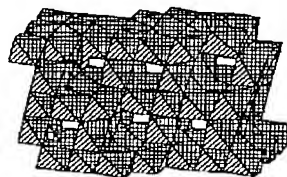
【符号の説明】

1 コイン型電池、2 正極ベレット、3 負極ベレット、4 電池蓋、5 電池缶、6 セパレータ、7 ガスケット

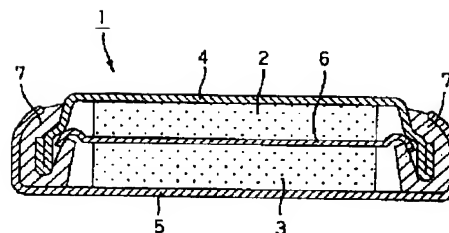
【図1】



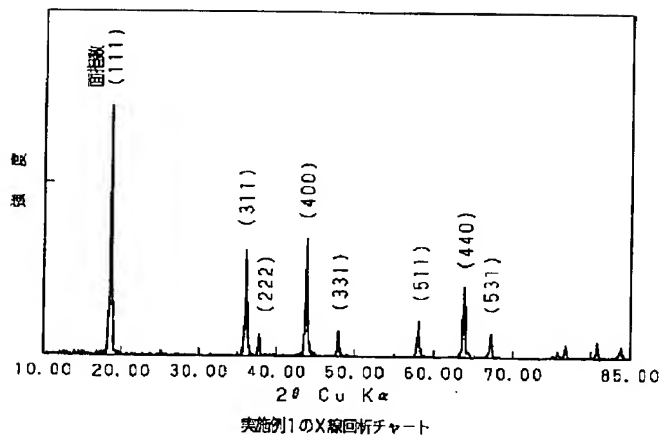
【図2】



【図19】

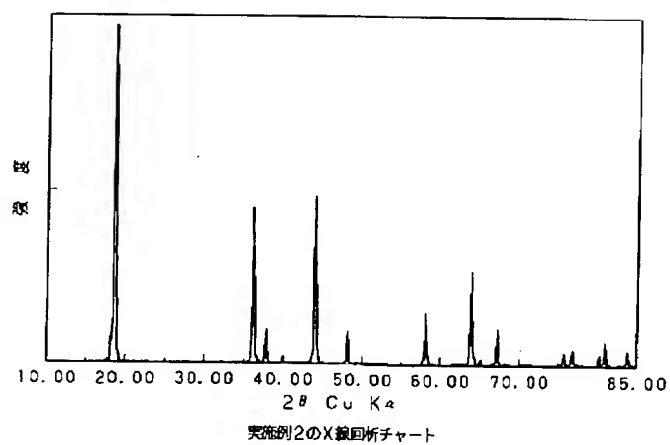


【図3】

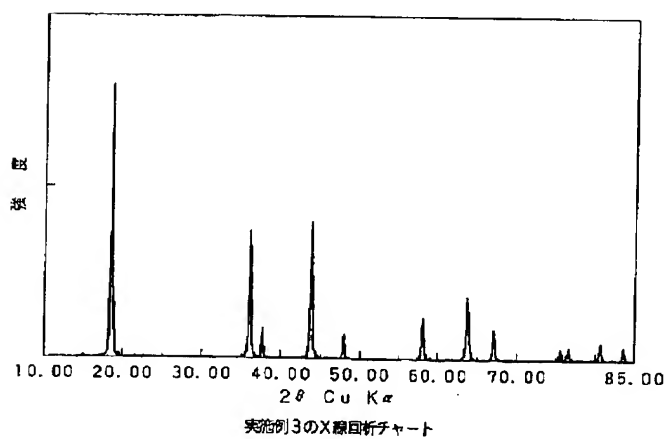


実施例1のX線回折チャート

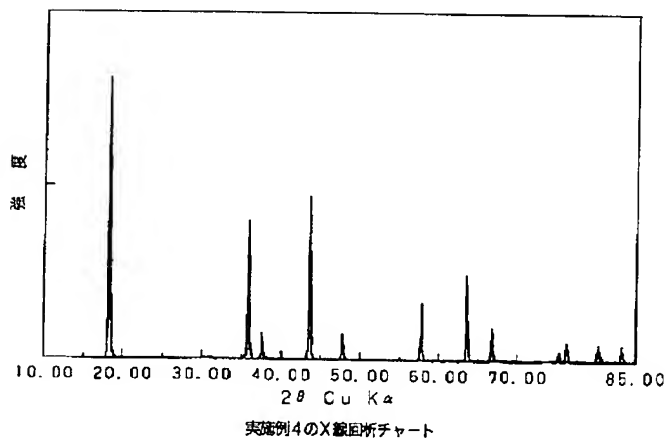
【図4】



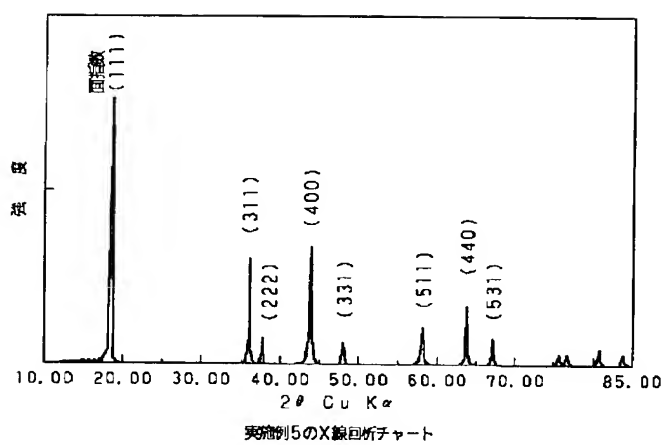
【図5】



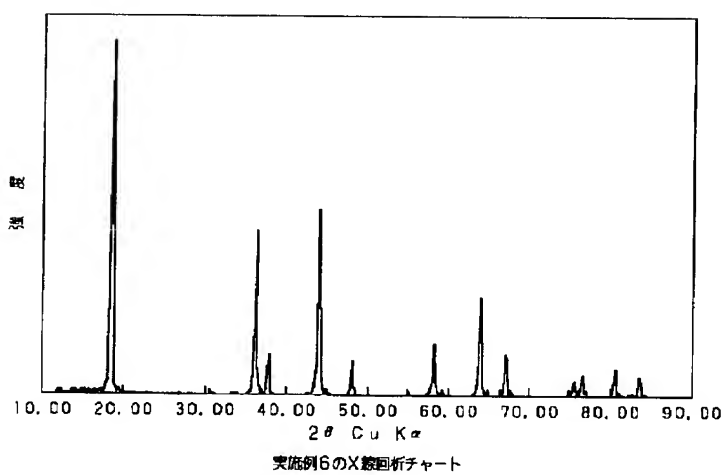
【図6】



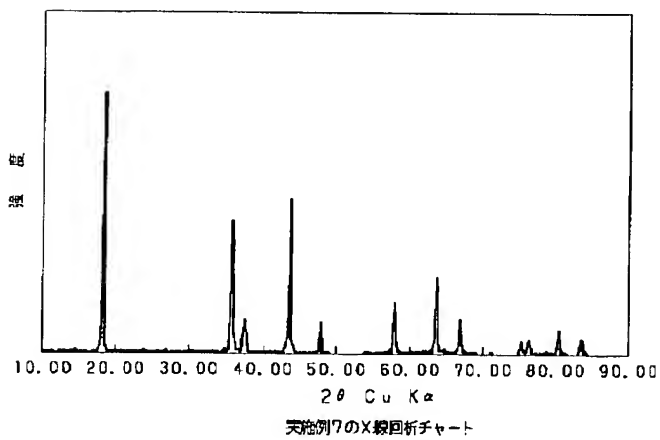
【図7】



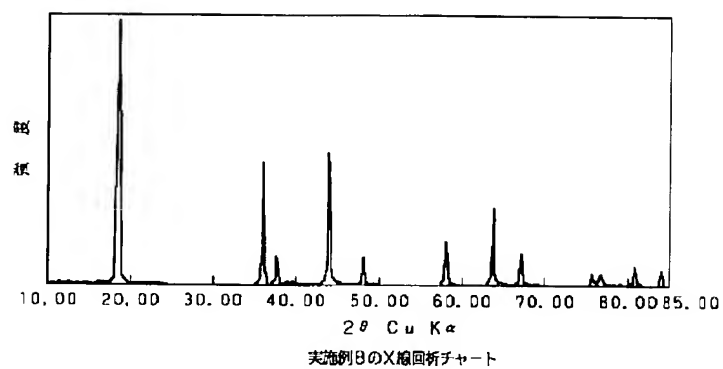
【図8】



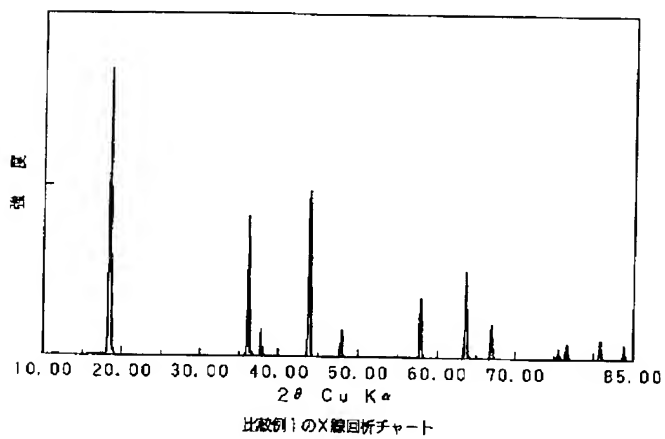
【図9】



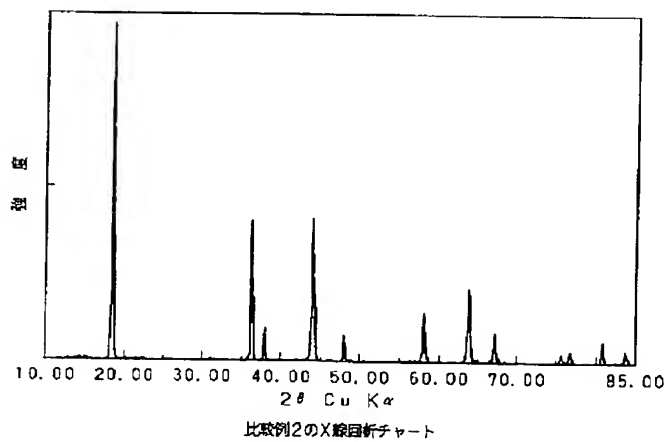
【図10】



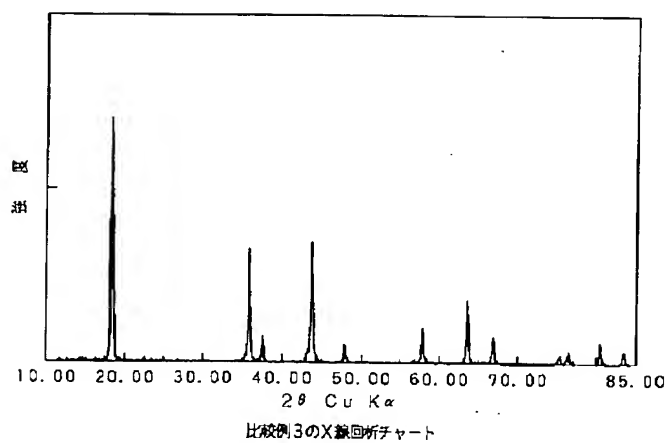
【図11】



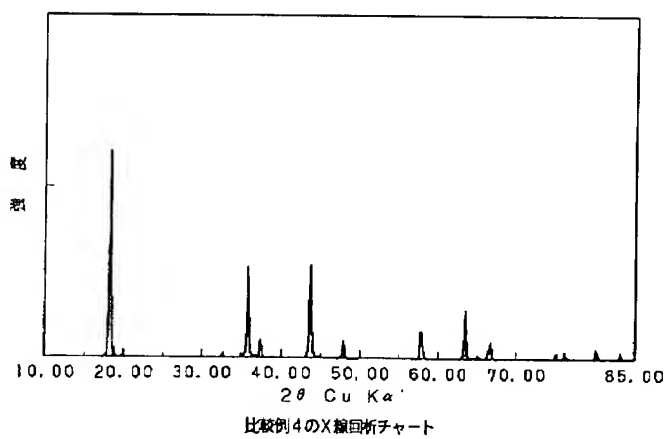
【図12】



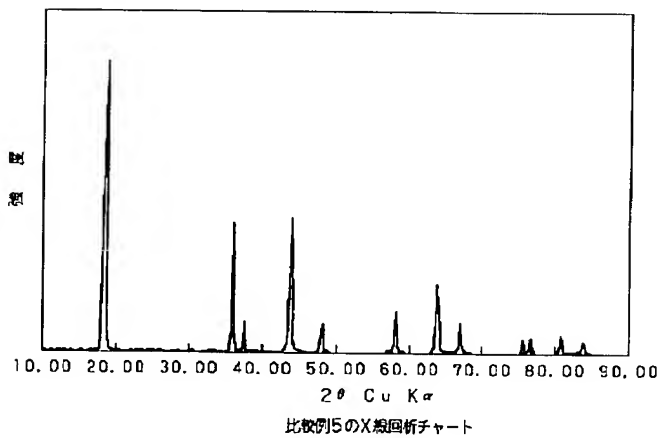
【図13】



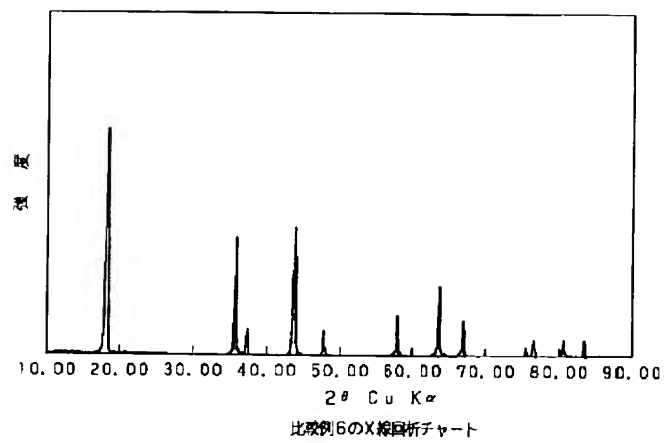
【図14】



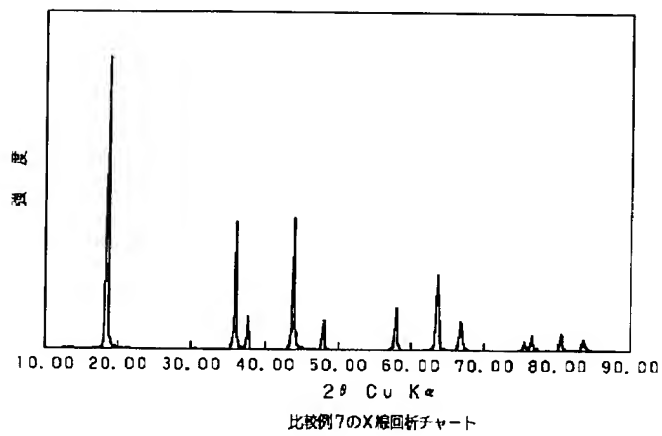
【図15】



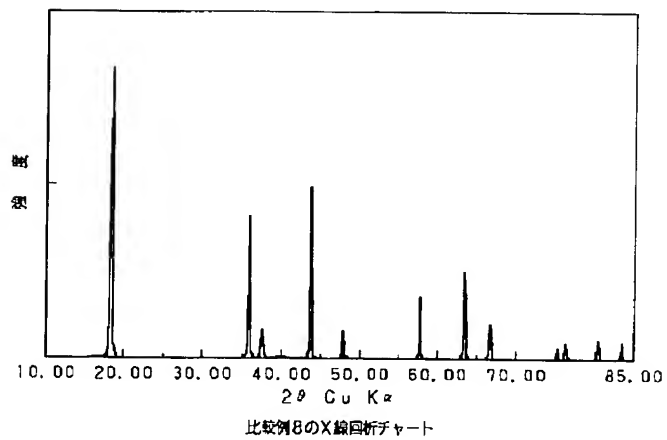
【図16】



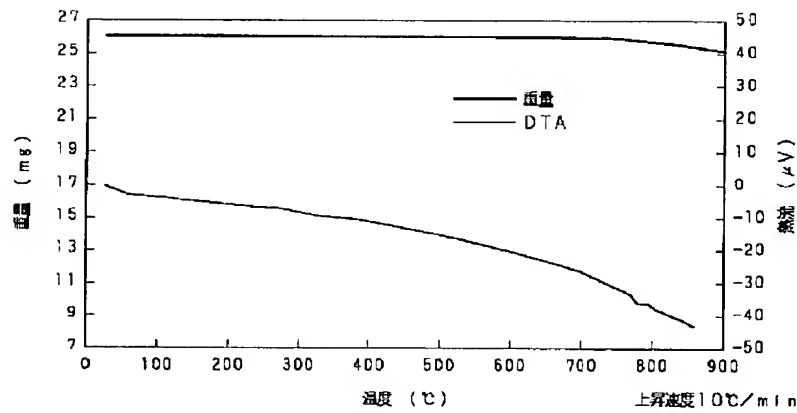
【図17】



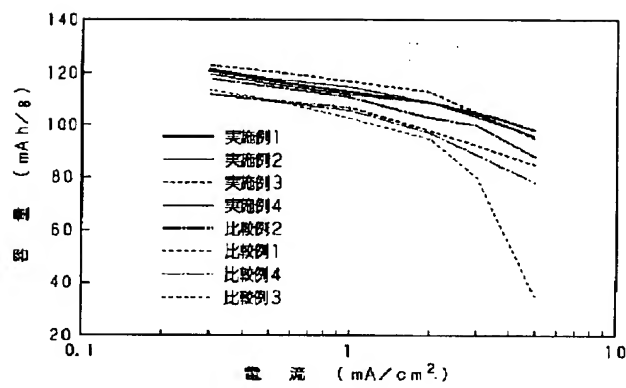
【図18】



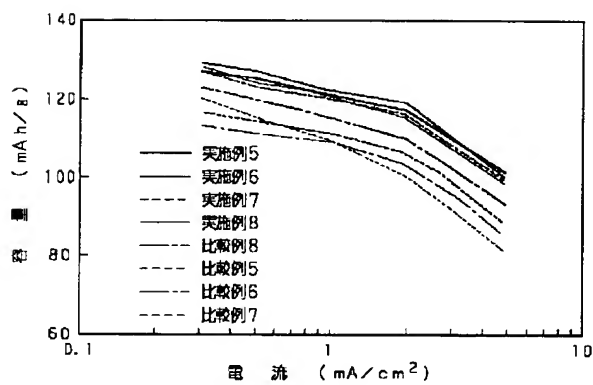
【図20】



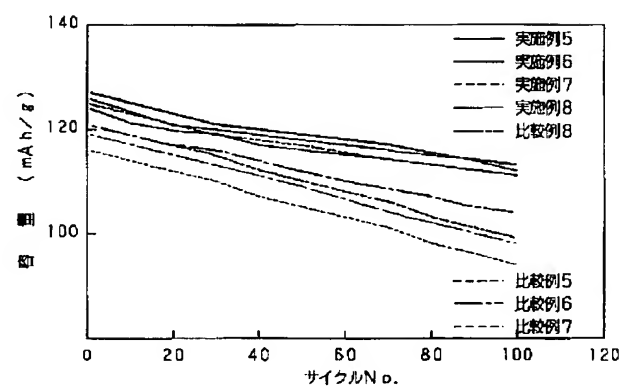
【図21】



【図22】



【図24】



【図23】

